

Validarea metodelor SSETV- μ CCP-OES monoelementale și multielementale pentru alimente și de mediu cu sau fără *ex-situ/in-situ* μ -SPE

(Activitatea 1.6, CO-UBB, P1-FI)

Validarea metodelor (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES prin comparație cu ICP-OES și GFAAS

(Activitatea 1.7, CO-UBB)

A fost validată metoda SSETV- μ CCP-OES fără preconcentrare și cu preconcentrare *ex-situ/in-situ* μ -SPE pe probe alimentare și de apă pe baza LODs, a căror discuție a fost prezentată în cadrul activității 1.5. A fost validată, de asemenea, metoda (OFC)-SSETV- μ CCP-OES în probe alimentare fără preconcentrare, prin analiza probelor CRM, rezultatele fiind prezentate în Tabelul 1. De asemenea, a fost evaluat și impactul interferențelor non-spectrale ale matricii în probe alimentare prin metoda (OFC)-SSETV- μ CCP-OES fără preconcentrare μ -SPE pe baza rezultatelor obținute la unele probe CRM analizate prin calibrarea externă și prin metoda adiției standard.

Conform rezultatelor prezentate în Tabelul 1 există o bună concordanță între valorile găsite prin metoda (OFC)-SSETV- μ CCP-OES, atât prin metoda calibrării externe, cât și cele ale adiției standard. Astfel, gradele de regăsire au fost cuprinse în intervalul 90–113%, cu o incertitudine extinsă de 9–25% ($k=2$) pentru calibrarea externă și în intervalul 91–110% cu un grad de incertitudine extinsă de 9–27% în cazul adiției standard. Aceste rezultate demonstrează faptul metoda (OFC)-SSETV- μ CCP-OES este una exactă și nu este influențată de interferențe non-spectrale din partea matricii probei. Scorurile z , calculate pe baza recomandărilor din ghidul Eurachem pentru validarea metodelor analitice (Eurachem Guide: *Selection, Use and Interpretation of Proficiency Testing (PT) Schemes*, ed. B. Brookman and I. Mann, 3rd edn., 2021, EPT_2021_P1_EN.pdf, accesat 17 iulie 2025) au indicat faptul că metoda (OFC)-SSETV- μ CCP-OES este îndeajuns de performantă, deoarece valorile scorului z calculate au fost în intervalul 0.1–1.8, fiind sub valoarea 2, recomandată în ghidul European. Discuții suplimentare despre validarea metodei (OFC)-SSETV- μ CCP-OES la analiza alimentelor au fost publicate în referința *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2025, Advance article, DOI:10.1039/D5JA00297D.

Metoda SSETV- μ CCP-OES a fost validată în cadrul acestei activități prin comparație cu ICP-OES la analiza probelor alimentare, respectiv la analiza apelor de suprafață prin procedura μ -SPE optimizată în laborator și implementată *on-site* comparativ cu GFAAS. În etapa II a proiectului va fi finalizată validarea prin comparație cu ICP-OES și GFAAS pentru probe de mediu (sol și apă). Astfel, metoda SSETV- μ CCP-OES a fost validată față de ICP-OES cu privire la determinarea de Cu, Zn, Cd, Pb, Hg, Se, As în alimente prin compararea limitelor de detecție și a gradelor de regăsire prin analiza de probe CRM. În cazul analizei ICP-OES s-a avut în vedere aplicarea procedurii clasice de preparare a probelor în urma digestiei la înaltă presiune asistată de microunde (HP-MAWD) într-un amestec de HNO₃-H₂O₂, pe când în cazul SSETV- μ CCP-OES a fost utilizată procedura OFC fără preconcentrare μ -SPE. Rezultatele obținute la analiza prin (HP-MAWD)-ICP-OES în probe CRM de alimente (legume și carne) sunt prezentate în Tabelul 2. Rezultatele arată grade de regăsire ($k=2$) în intervalul 91-111% cu o incertitudine de 12–27% ($k=2$). Valorile au fost similare cu cele obținute prin SSETV- μ CCP-OES cu prepararea OFC a probelor prezentate în Tabelul 1. Testul statistic Tukey (J.M. Tukey, *Biometrics*, 1949, 5, 99-114) a arătat faptul că nu sunt diferențe semnificative ($p < 0.05$) între rezultatele obținute prin analiza probelor prin metoda (OFC)-SSETV- μ CCP-OES și cele obținute prin metoda de referință (HP-MAWD)-ICP-OES în probe alimentare.

Tabelul 1. Concentrațiile regăsite prin metoda (OFC)-SSETV-μCCP-OES pentru Cu, Zn, Cd, Pb, Hg, Se și As în materiale de referință certificate de legume și carne. (AC. Mot, A.-I. Dudu, T. Frentiu, D. Petreus, E.-A. Levei, Z. Stupar, M. Frentiu, E. Covaci. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2025, Advance article, DOI:10.1039/D5JA00297D)

CRM	Tipul de calibrare	Cu		Zn		Cd		Pb		Hg		Se		As	
		Valoare cert. ± U_{CRM}^a (mg kg ⁻¹)	Valoare reg. ± U_{lab}^b (mg kg ⁻¹)	Valoare cert. ± U_{CRM}^a (mg kg ⁻¹)	Valoare reg. ± U_{lab}^b (mg kg ⁻¹)	Valoare cert. ± U_{CRM}^a (mg kg ⁻¹)	Valoare reg. ± U_{lab}^b (mg kg ⁻¹)	Valoare cert. ± U_{CRM}^a (mg kg ⁻¹)	Valoare reg. ± U_{lab}^b (mg kg ⁻¹)	Valoare cert. ± U_{CRM}^a (mg kg ⁻¹)	Valoare reg. ± U_{lab}^b (mg kg ⁻¹)	Valoare cert. ± U_{CRM}^a (mg kg ⁻¹)	Valoare reg. ± U_{lab}^b (mg kg ⁻¹)	Valoare cert. ± U_{CRM}^a (mg kg ⁻¹)	Valoare reg. ± U_{lab}^b (mg kg ⁻¹)
Tort-3 (Hepatopancreas de homar)	Calib. ext.	497 ± 22	515 ± 63	136 ± 6	146 ± 16	42.3 ± 1.8	39.6 ± 5.5	0.225 ± 0.018	0.249 ± 0.044	0.292 ± 0.022	0.328 ± 0.046	10.9 ± 1.0	11.9 ± 2.4	59.5 ± 3.8	53.7 ± 8.4
	Adiție std.		524 ± 66		147 ± 17		41.5 ± 3.8		0.238 ± 0.047		0.319 ± 0.052		12.0 ± 3.2		63.5 ± 12.1
CE278k (Țesut de midie)	Calib. ext.	5.98 ± 0.27	6.35 ± 0.98	71 ± 4	66 ± 6	0.336 ± 0.025	0.357 ± 0.064	2.18 ± 0.18	2.09 ± 0.46	0.071 ± 0.007	0.072 ± 0.018	1.62 ± 0.12	< 3.96 (LOQ)	6.7 ± 0.4	6.5 ± 1.2
	Adiție std.		5.77 ± 1.36		73 ± 11		0.371 ± 0.048		2.10 ± 0.50		0.079 ± 0.020		< 3.96 (LOQ)		6.9 ± 1.6
CS-M-3 (Pulbere de ciupercă uscată)	Calib. ext.	18.73 ± 0.70	18.72 ± 2.81	113.30 ± 3.28	106.05 ± 16.23	1.229 ± 0.110	1.195 ± 0.291	1.863 ± 0.108	1.943 ± 0.330	2.849 ± 0.104	3.137 ± 0.445	17.43 ± 1.36	18.69 ± 3.74	0.651 ± 0.026	< 3.30 (LOQ)
	Adiție std.		20.83 ± 4.15		105.63 ± 18.21		1.285 ± 0.325		1.691 ± 0.343		2.796 ± 0.448		17.56 ± 4.25		< 3.30 (LOQ)
GBW 10011 (Făină de grâu)	Calib. ext.	2.7 ± 0.2	2.5 ± 0.4	11.6 ± 0.7	12.1 ± 2.3	18 ± 4	19 ± 5	0.065 ± 0.024	< 0.23 (LOQ)	1.6	1.7 ± 0.2	0.053 ± 0.007	< 1.20 (LOD)	0.031 ± 0.005	< 3.30 (LOQ)
	Adiție std.		2.7 ± 0.6		12.2 ± 2.6		17 ± 4		< 0.23 (LOQ)		1.5 ± 0.4		< 1.20 (LOD)		< 3.30 (LOQ)
SRM 3280 (Tablete multivitamine)	Calib. ext.	1400 ± 170	1309 ± 215	10150 ± 810	10170 ± 1179	0.08015 ± 0.00086	0.09067 ± 0.02295	0.2727 ± 0.0024	0.2963 ± 0.0718	-	-	17.42 ± 0.45	17.67 ± 3.77	0.132 ± 0.044	< 1.00 (LOD)
	Adiție std.		1374 ± 249		10140 ± 1300		0.08519 ± 0.01952		0.2894 ± 0.0679		-		17.58 ± 3.64		< 1.00 (LOD)
Grad de regăsire (%)	Calib. ext.		99 ± 15		100 ± 14		103 ± 22		105 ± 18		108 ± 17		106 ± 18		94 ± 17
	Adiție std.		102 ± 20		102 ± 16		103 ± 20		100 ± 20		103 ± 22		104 ± 21		105 ± 21
Precizie (%)	Calib. ext.		6.1–8.2		4.6–9.5		4.9–13.2		6.8–12.1		5.9–12.5		10.0–10.7		7.8–9.2
	Adiție std.		6.1–12.0		5.8–10.7		4.6–12.6		8.5–11.9		8.0–13.3		10.3–13.3		9.5–11.6
Scor z ^c	Calib. ext.		0.1–1.7		0.1–1.8		0.3–1.3		0.4–1.4		0.1–1.8		0.1–1.0		0.4–1.8
	Adiție std.														

^a U_{CRM} – valoarea incertitudinii extinse din certificat (k=2, interval de încredere de 95%); ^b U_{lab} – incertitudinea extinsă din laborator (k=2, interval de încredere de 95%, n=3 măsurători repetate); ^c |z| – scorul z calculat pe baza Ghidului EURACHEM (Eurachem Guide: Selection, Use and Interpretation of Proficiency Testing (PT) Schemes, ed. B. Brookman and I. Mann, 3rd edn., 2021, [EPT_2021_P1_EN.pdf](#), accessed 17 July 2025).

Tabelul 2. Valorile determinate în materialele de referință certificate de legume și carne, obținute prin metoda (HP-MAWD)-ICP-OES pentru Cu, Zn, Cd și Pb, și prin generare chimică de vapori pentru Hg, Se și As. (AC. Mot, A.-I. Dudu, T. Frentiu, D. Petreus, E.-A. Levei, Z. Stupar, M. Frentiu, E. Covaci. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2025, Advance article, DOI:10.1039/D5JA00297D)

CRM	Cu		Zn		Cd		Pb	
	Valoare cert. $\pm U_{CRM}^a$	Valoare reg. $\pm U_{lab}^b$	Valoare cert. $\pm U_{CRM}^a$	Valoare reg. $\pm U_{lab}^b$	Valoare cert. $\pm U_{CRM}^a$	Valoare reg. $\pm U_{lab}^b$	Valoare cert. $\pm U_{CRM}^a$	Valoare reg. $\pm U_{lab}^b$
	(mg kg ⁻¹)	(mg kg ⁻¹)	(mg kg ⁻¹)	(mg kg ⁻¹)	(mg kg ⁻¹)	(mg kg ⁻¹)	(mg kg ⁻¹)	(mg kg ⁻¹)
Tort-3 (Hepatopancreas de homar)	497 ± 22	460 ± 61	136 ± 6	128 ± 23	42.3 ± 1.8	42.6 ± 4.9	0.225 ± 0.018	< 0.85 (LOD)
CE278k (Țesut de midie)	5.98 ± 0.27	5.77 ± 1.36	71 ± 4	75 ± 11	0.336 ± 0.025	0.306 ± 0.084	2.18 ± 0.18	< 2.81 (LOQ)
CS-M-3 (Pulbere de ciupecă uscată)	18.73 ± 0.70	20.83 ± 4.15	113.30 ± 3.28	110.30 ± 21.5	1.229 ± 0.110	1.232 ± 0.306	1.863 ± 0.108	< 2.81 (LOQ)
GBW 10011 (Făină de grâu)	2.7 ± 0.2	2.5 ± 0.4	11.6 ± 0.7	12.1 ± 1.8	18 ± 4	19 ± 5	0.065 ± 0.024	< 0.85 (LOD)
SRM 3280 (Tablete multivitamine)	1400 ± 170	1470 ± 260	10150 ± 810	9870 ± 1460	0.08015 ± 0.00086	< 0.20 (LOQ)	0.2727 ± 0.0024	< 0.85 (LOD)
Grad de regăsire (%)		100 ± 18		100 ± 16		99 ± 23		
Precizie (%)		6.6–11.8		7.3–9.7		5.8–13.7		
scor z ^c		0.3–1.8		0.3–1.0		0.1–0.8		

CRM	Hg		Se		As	
	Valoare cert. $\pm U_{CRM}^a$	Valoare reg. $\pm U_{lab}^b$	Valoare cert. $\pm U_{CRM}^a$	Valoare reg. $\pm U_{lab}^b$	Valoare cert. $\pm U_{CRM}^a$	Valoare reg. $\pm U_{lab}^b$
	(mg kg ⁻¹)	(mg kg ⁻¹)	(mg kg ⁻¹)	(mg kg ⁻¹)	(mg kg ⁻¹)	(mg kg ⁻¹)
Tort-3 (Hepatopancreas de homar)	0.292 ± 0.022	0.296 ± 0.043	10.9 ± 1.0	10.5 ± 1.6	59.5 ± 3.8	53.7 ± 7.8
CE278k (Țesut de midie)	0.071 ± 0.007	< 0.13 (LOQ)	1.62 ± 0.12	1.80 ± 0.47	6.7 ± 0.4	6.5 ± 1.2
CS-M-3 (Pulbere de ciupecă uscată)	2.849 ± 0.104	2.662 ± 0.474	17.43 ± 1.36	16.91 ± 2.35	0.651 ± 0.026	0.662 ± 0.095
GBW 10011 (Făină de grâu)	1.6	1.7 ± 0.3	0.053 ± 0.007	< 0.16 (LOQ)	0.031 ± 0.005	< 0.06 (LOD)
SRM 3280 (Tablete multivitamine)	-		17.42 ± 0.45	17.73 ± 1.64	0.132 ± 0.044	< 0.20 (LOQ)
Grad de regăsire (%)		100 ± 17		102 ± 17		96 ± 16
Precizie (%)		7.3–8.9		4.6–13.1		7.2–9.2
scor z ^c		0.2–0.8		0.4–0.8		0.3–1.8

^a U_{CRM} – valoarea incertitudinii extinse din certificat (k=2, interval de încredere de 95%); ^b U_{lab} – incertitudinea extinsă din laborator (k=2, interval de încredere de 95%, n=3 măsurători repetate); ^c |z| – scorul z calculat pe baza Ghidului EURACHEM (Eurachem Guide: Selection, Use and Interpretation of Proficiency Testing (PT) Schemes, ed. B. Brookman and I. Mann, 3rd edn., 2021, [EPT 2021 P1 EN.pdf](#), accessed 17 July 2025).

Rezultatele obținute prin metoda (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES după preconcentrare *on-site* sunt prezentate în Tabelul 3, comparativ cu concentrațiile determinate inițial în probele de apă prin spectrometria de absorbție atomică în cuptor de grafit (GFAAS). Concentrațiile determinate prin SSETV- μ CCP-OES în probele de ape, calculate pe baza concentrației determinate în eluat au fost în domeniul $0,09 \mu\text{g L}^{-1}$ (Cd) și $14,3 \mu\text{g L}^{-1}$ (Zn). Există o concordanță bună a rezultatelor obținute în probele de apă prin metoda (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES față de GFAAS, ceea ce indică viabilitatea și validitatea metodei de prelevare și prelucrare μ -SPE implementată *on-site* și analizată apoi prin emisie optică în microplasmă. În etapa II a proiectului se va realiza validarea completă a acestei metode pe ape de suprafață și validarea pentru probe de sol și sediment, comparativ cu ICP-OES și GFAAS.

Tabelul 3. Concentrațiile metalelor obținute prin μ -SPE-SSETV- μ CCP-OES din probe de apă prelevate și preconcentrate *on-site* pe cartușe C18 μ -SPE funcționalizate cu ditizonă și eluate în 2 mL soluție de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ tiouree în $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$

Proba de apă	Cu		Cd	
	Concentrația în proba de apă determinată prin GFAAS $\pm U_{\text{lab}}^a$ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentrația în proba de apă calculată pe baza concentrației în eluat $\pm U_{\text{lab}}^a$ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentrația în proba de apă determinată prin GFAAS $\pm U_{\text{lab}}^a$ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentrația în proba de apă calculată pe baza concentrației în eluat $\pm U_{\text{lab}}^a$ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
P1	$2,21 \pm 0,33$	$2,10 \pm 0,34$	< LOD ^b	$0,02 \pm 0,005$
P2	$3,08 \pm 0,40$	$3,00 \pm 0,57$	$0,10 \pm 0,013$	$0,09 \pm 0,02$
	Zn		Pb	
	Concentrația în proba de apă determinată prin GFAAS $\pm U_{\text{lab}}^a$ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentrația în proba de apă calculată pe baza concentrației în eluat $\pm U_{\text{lab}}^a$ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentrația în proba de apă determinată prin GFAAS $\pm U_{\text{lab}}^a$ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentrația în proba de apă calculată pe baza concentrației în eluat $\pm U_{\text{lab}}^a$ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
P1	$10,1 \pm 1,4$	$10,6 \pm 1,9$	$0,27 \pm 0,05$	$0,27 \pm 0,04$
P2	$13,0 \pm 2,1$	$14,3 \pm 2,9$	$0,15 \pm 0,03$	$0,14 \pm 0,03$

^a U_{lab} – incertitudinea extinsă din laborator ($k=2$, interval de încredere de 95%, $n=3$ măsurători repetate);

^bLOD în GFAAS este $0,03 \mu\text{g L}^{-1}$.

Rezultate: Metodă multielementală (OFC)-SSETV- μ CCP-OES validată pentru determinarea Cu, Zn, Cd, Pb, Hg, Se și As din alimente fără preconcentrare μ -SPE prin comparație cu (HP-MAWD)-ICP-OES și validare parțială metodă (μ -SPE)-SSETV- μ CCP-OES față de GFAAS în ape de suprafață.